

JP-4-056962 A**WPI-Abstract**

Compsn. is a liq.-form resist compsn. and contains low volatility high b.pt. solvent in amt. of 1-20 wt.% based on total solvent.

ADVANTAGE - Compared with conventional positive-type resist compsns. contg. phenol-type novolak resin, naphthoquinone diazides and solvents which give resist films with a tendency to crack and insufficient flexibility and adhesiveness to substrate surface, the resist compsn. has high sensitivity and gives a resist film which has superior flexibility and adhesiveness and can be patterned by reduced dose of exposure.

In an example, a resist compsn. composed of a solid component consisting of cresol-novolak resin, 2,3,4-trihydroxybenzophenone and 1-naphthoquinone-2-diazido-5-sulphonic acid chloride by 40 wt.% and solvent consisting of ethylcellosolve acetate and dioctyl-phosphate by 60 wt.% was tested. Amt. of dioctylphosphate was 5 wt.% in total solvent. The compsn. was applied to a Cu-clad laminate board by a spin coater and dried at 80 deg.C, for 14 mins. Resist film formed has satisfactory flexibility and adhesiveness to Cu surface. No tackiness was recognised.

⑩ 公開特許公報(A) 平4-56962

⑤ Int. Cl.⁹

G 03 F 7/004
7/022

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H
7124-2H

④ 公開 平成4年(1992)2月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 レジスト組成物

① 特 願 平2-167779

② 出 願 平2(1990)6月26日

④ 発 明 者 池 谷 晋 一 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
④ 発 明 者 小 寺 孝 兵 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
④ 出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
④ 代 理 人 弁理士 松本 武彦

明 細 書

1. 発明の名称

レジスト組成物

2. 特許請求の範囲

1 液状のレジスト組成物において、低揮発性の高沸点溶媒を全溶媒中の1～20重量%含むことを特徴とするレジスト組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、基体材料に対しフォトリソ加工を行う際に用いられるレジスト組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、ポジ型フォトリソ加工用レジスト組成物としては、一般に、フェノール類系ノボラック樹脂(基体樹脂)、ナフトキノンジアルド類(感光剤)および溶媒などを含む液状のレジスト組成物が用いられている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、上述した従来のポジ型のレジスト組

成物を基板に塗布し乾燥させて得られたレジスト被膜は、現像時の膨潤が少ない反面、割れ、欠けが生じやすく、はがれやすい、すなわち、可視性と密着性に劣るため、エッチング液が侵入して、良好な回路が得られないという欠点があった。また、感光時の露光量がネガ型のものよりも多く必要であり、光感度が低いという欠点もあった。

このような事情に鑑み、この発明は、可視性と密着性に優れ、しかも低露光でのパターン焼き付けが可能なレジスト被膜を形成することができるレジスト組成物を提供することを課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

前記課題を解決するため、この発明にかかるレジスト組成物は、液状のレジスト組成物において、低揮発性の高沸点溶媒を全溶媒中の1～20重量%含むことを特徴とするものである。

この発明で用いられる低揮発性の高沸点溶媒としては、特に限定されないが、温度80℃における蒸気圧が50mmHg以下であるような揮発性と1気圧下で150℃以上の沸点を有するものが好ま

しい。このような低揮発性の高沸点溶媒の具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、クエン酸トリブチル、酒石酸ジブチル、マロン酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジアミル、アジピン酸ジオクチル、アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル、サリチル酸メチル、乳酸ブチル、乳酸アミル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸アミル、酢酸ベンジル、グリセリルトリアセテートなどのエステル類、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールのエステル類、ノナノールのエステル類、n-デカノールのエステル類、トリメチルニルアルコールのエステル類、シクロヘキサノールのエステル類、アミルベンゼン、ジアミルベンゼン、トリアミルベンゼン、テトラアミルベンゼン、ドデシルベンゼン、ジドデシルベンゼン、アミルトルエン、ナフタレン、テトラリン、デカリン、ピフェニルなどの炭化水素類、テトラプロモエタン、α

-クロロナフタリン、塩素化ナフタリンなどのハロゲン化炭化水素類、n-ヘキサノール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、n-オクタノール、2-オクタノール、2-ヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、ノナノール、n-デカノール、ウンデカノール、n-ドデカノールなどのアルコール類、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類等が挙げられる。これらは、単独で、あるいは、複数種混合して用いることができる。また、これらのうちでも、主溶媒および基体樹脂との相溶性の良好なものが好ましい。

この発明のレジスト組成物は、前記低揮発性の高沸点溶媒を全溶媒中の1~20重量%含むことが必要である。低揮発性の高沸点溶媒の使用量が全溶媒中の1重量%未満の場合は、所望の可塑性と密着性に優れたレジスト被膜が得られず、また、20重量%を超える場合は、レジスト被膜にタッキング性が生じて、マスクフィルムにレジスト

が付着したり、マスクフィルムがはがれにくくなったりするからである。

この発明にかかるレジスト組成物は、前記低揮発性の高沸点溶媒を含む他は、通常の通りに構成されている。すなわち、前述した従来のレジスト組成物に含まれる基体樹脂、感光剤および主溶媒等を含む。必要に応じては、光変色剤、液物性制御剤、安定剤等の添加剤を含んでもよい。

前記主溶媒としては、特に限定されず、たとえば、エチルセロソルブ、プロピレンセロソルブ、エチルセロソルブアセテートなどのグリコール誘導体類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類、クロロホルム、ジクロロメタン、塩化メチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、アセトン、エチルメチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル類、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-

ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類等が挙げられる。これらは、単独で、あるいは、複数種混合して用いることができる。

前記基体樹脂としては、特に限定されないが、アルカリ可溶性であることが好ましく、たとえば、フェノール、アルキルフェノール、クレゾール、アルキルクレゾールなどのフェノール類またはそれらのアルキル誘導体と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類との縮合物（フェノール類系ノボラック樹脂）等が挙げられる。

前記感光剤としては、ナフトキノンジアジドまたはベンゾナフトキノンジアジドに代表されるキノンジアジド類のスルホン酸ハロゲン化物と、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、

2, 3, 5, 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノンまたはポリヒドロキシアセトフェノンとの縮合物等が挙げられる。

この発明のレジスト組成物を基材に塗布する方法としては、特に限定されないが、たとえば、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法等が挙げられる。これらのうちでも薄膜状に塗布可能なスピンコート法またはディップ法が好ましい。

(作 用)

低揮発性の高沸点溶媒を全溶媒中の1～20重量%含むようにすると、乾燥後のレジスト被膜中に前記低揮発性の高沸点溶媒が残存するため、レジスト被膜の可撓性と密着性が向上する。また、

低揮発性の高沸点溶媒の残存によってレジストの分子の自由度が増し光化学反応性が增大するため、レジスト被膜の光感度も向上する。

(実 施 例)

以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

—実施例1～5および比較例1～3—

基体樹脂としてクレゾールノボラック樹脂、感光剤として2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1-ナフトキノソ-2-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとのエステル化物、主溶媒としてエチルセロソルブアセテート、低揮発性の高沸点溶媒として後記第1表に示した種類の溶媒を用い、これらを後記第1表に示した配合割合で配合して、実施例1～5および比較例1～3のレジスト組成物（液状）を調製した。なお、後記第1表中、レジスト組成物中の各成分の配合割合は、全固形分については、レジスト組成物全量を100重量%とした時の前記基体樹脂と感光剤の合

計量の重量%を、全溶媒については、レジスト組成物全量を100重量%とした時の前記主溶媒と低揮発性の高沸点溶媒との合計量の重量%を、低揮発性の高沸点溶媒については、前記主溶媒と低揮発性の高沸点溶媒との合計量（全溶媒量）を100重量%とした時の低揮発性の高沸点溶媒の重量%をそれぞれ示す。

これらのレジスト組成物を、銅箔張り積層板上にスピナーを用いて塗布し、80℃で15分間乾燥後、形成されたレジスト被膜の可撓性と密着性、およびタッキング性を調べた。可撓性と密着性については、クロスカット法を行って、割れ、欠け、はがれが生じなかった場合は「良好」、割れ、欠け、はがれが生じた場合は「不良」と評価した。タッキング性については、被膜を指で触ってみて、被膜が指に付着した場合は「あり」、付着しなかった場合は「なし」と評価した。それらの結果を第1表に示した。

第 1 表

	レジスト組成物中の各成分の配合割合(重量%)				レジスト被膜の物性	
	全固形分	全 溶 媒	低揮発性の高沸点溶媒		可視性と密着性	タッキング性
			種類*	全溶媒中の割合		
実施例 1	40	60	DOP	5	良好	なし
実施例 2	40	60	DOS	3	良好	なし
実施例 3	35	65	DOP	2	良好	なし
実施例 4	35	65	DEG	2	良好	なし
実施例 5	40	60	グリセリン	2	良好	なし
比較例 1	40	60	DOP	25	良好	あり
比較例 2	35	65	DEG	0.5	不良	なし
比較例 3	40	60	——	0	不良	なし

* DOP=フタル酸ジオクチル(ジオクチルフタレート)
 DOS=セベシン酸ジオクチル(ジオクチルセバケート)
 DEG=ジエチレングリコール

第1表にみるように、低揮発性の高沸点溶媒の使用量が多すぎる比較例1のレジスト組成物による被膜は、可視性と密着性が向上していたが、タッキング性を有していた。また、低揮発性の高沸点溶媒の使用量が少なすぎる比較例2のレジスト組成物による被膜および同溶媒を全く使用しない比較例3のレジスト組成物による被膜は、タッキング性はなかったが、可視性と密着性に劣っていた。これに対し、低揮発性の高沸点溶媒を所定量含む実施例1～5のレジスト組成物による被膜は、いずれも、可視性と密着性に優れ、しかもタッキング性がなかった。

また、実施例1～5のレジスト組成物による被膜は、いずれも光感度が向上していた。

(発明の効果)

この発明にかかるレジスト組成物によれば、可視性と密着性に優れ、しかも光感度の高いレジスト被膜を得ることができる。

代理人 弁理士 松 本 武 彦

手続料正費(自給)

平成 2年 8月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願平02-167779号

2. 発明の名称

レジスト組成物

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

名 称

(583) 松下電工株式会社

4. 代 理 人

住 所

〒545 大阪府阿倍野区阪南町1丁目25番6号

電 話 (06) 622-8218

氏 名

(7346) 弁理士 松 本 武 彦

5. 補正により増加する項数

な し



6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

① 明細書第 6 頁第 17 行に「ベンゾナフトキノンジアジド」とあるを、「ベンゾキノンジアジド」と訂正する。

② 明細書第 8 頁第 1 行ないし第 3 行に「低揮発性の高沸点溶媒の残存によって…レジスト被膜の光感度も向上する。」とあるを、「低揮発性の高沸点溶媒の残存によって、レジスト被膜中のレジスト分子の自由度が増し光化学反応性が増大するとともに、前記レジスト分子の濃度が減少し、その結果、感光剤の割合が減少するため、レジスト被膜の光感度も向上する。」と訂正する。